

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218075

⑬ Int. Cl.⁴
B 65 D 81/26
A 23 L 3/34

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

S-6694-3E
7329-4B

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 液状物の保存方法

⑯ 特 願 昭62-46741

⑰ 出 願 昭62(1987)3月3日

⑱ 発 明 者 内 田 洋 二 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
東京工場内

⑲ 発 明 者 若 松 修 司 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
東京工場内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

液状物の保存方法

2. 特許請求の範囲

酸素透過度 $0.1\text{cc-cm/m}^2\text{ 24hrs atm (100\%RH, 20}^\circ\text{C)}$ 以上の材料からなるプラスチック製のボトルに液状物を収納し密閉したのち、該ボトルと脱酸素剤とを酸素透過量 $100\text{cc/m}^2\text{ 24hrs atm}$ 以下の包装材料からなる外袋に密封包装し、外袋内部の空間の酸素濃度、ボトル内部の空間の酸素濃度および液状物中の溶存酸素濃度を低下させるようにすることを特徴とする液状物の保存方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液状物の保存方法に関し、さらに詳しくは、脱酸素剤を使用して液状食品等の液状物を保存する方法に関する。なお、本発明において液状とは通常の液体のほか半液体も含めた意味で用い、液状物とは通常の液体の物品のほか半液体の物品も含めた意味で用い、また液状食品とは通常

の液体の食品のほか半液体の食品も含めた意味で用いる。

[従来の技術]

従来より、酸素の影響を受けやすい液状食品、液状の医薬品、化粧品、香料、農薬等の液状物の保存には金属缶、ガラス罐等気密性の高い容器が使用されてきた。これらはいずれも物品を気密に保つことにより長期保存を可能にしている。ところが近年、生活様式の変化、破損が生じたり重量が大きい等の流通問題、新しい流通戦略等から、ガラス罐、金属缶からプラスチック製のボトルへ容器が転換してきた。

しかしながら、これらプラスチック製のボトルに液状物を収納密閉した場合、内容物である液状物は容器内空間部の空気中の酸素、液状物中の溶存酸素、ボトルの材料を通して侵入する酸素の影響を受けることは避けられず、内容物の酸化による変質、あるいは菌、細菌、酵母等の微生物の発生等を引き起こし、風味、色調等官能的な価値の低下等の問題点を生じ長期保存は困難であり、シ

ェルフライフの短縮等を余儀なくされていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的とするところは、上記の問題点に鑑み、酸素の影響を受けやすい液状食品等の液状物が酸化されることなく、微生物の発生もなく、内容物の変質もなく、官能的な価値の低下なく長期保存でき、またシェルフライフの延長等が可能な液状物の保存方法を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは液状物を収納し密閉した酸素透過性を有するプラスチック製のボトルを脱酸素剤とともにガスバリアー性の包装袋に密封包装すれば包装袋内部の空間の酸素濃度のみならず容器内部の空間の酸素濃度さらには液状物中の溶存酸素濃度も低下させることができることを見出し本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は、酸素透過度 $0.1\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 24hrs atm (100%RH, 20℃) 以上の材料からなるプラスチック製のボトルに液状物を収納し密閉したのち、該ボトルと脱酸素剤とを酸素透過量100c

c/m^2 24hrs atm以下の包装材料からなる外袋に密封包装し、外袋内部の空間の酸素濃度、ボトル内部の空間の酸素濃度および液状物中の溶存酸素濃度を低下させるようにすることを特徴とする液状物の保存方法を提供するものである。

本発明において保存対象となる液状物としてはたとえば、液状食品、目薬、シロップ状風邪薬、塗薬、輪液等の液状の医薬品、洗剤、シャンプー、漂白液、香粧品、化粧品等の液状のトイレタリー品類、液状の農薬等が挙げられる。また、液状食品としては、たとえば、醤油、つゆ類、ソース類、ケチャップ類、マヨネーズ類、ドレッシング類等の調味料、てんぷら油、サラダ油、ゴマ油等の油脂食品、清酒、味噌、ワイン、ビール等の酒類、ヨーグルト、ヤクルト（商品名、(株)ヤクルト製）等の乳酸菌飲料または発酵乳飲料、各種ジュース等の果汁飲料、コーラ等の炭酸飲料、ミネラルウォーター等の飲料水のほか、蜂蜜、ジャム、ママレード、たれ類、ばん酢、食酢、ウーロン茶、緑茶等が挙げられる。

本発明においてプラスチック製のボトルとしては液体を通さない酸素透過性のプラスチック製のボトルであれば特に制限はない。本発明に用いられるプラスチック製のボトルは実用上酸素透過度が $0.1\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 24hrs atm (100%RH, 20℃) 以上、好ましくは $0.5\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 24hrs atm (100%RH, 20℃) 以上、特に好ましくは $2.0\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 24hrs atm (100%RH, 20℃) 以上の材料が用いられる。具体的には、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ナイロン等からなるボトル、これらの材料からなる2層以上の多層ボトルが用いられ、さらに、ガスバリアー性を高めた2層以上の多層ボトル、たとえばPET/エパール（商品名、(株)クラレ製）からなる多層ボトル、PET/ナイロン、PET/MXナイロン（たとえば三菱瓦斯化学(株)製N-MXD6）からなる多層ボトル、PP（ポリプロピレン、以下同じ）/エパール/PP、PP/PVDC（ポリ塩化ビニリデン、以下同じ）/PP、HIP

S（高耐衝撃性ポリスチレン）/PVDC/PE（ポリエチレン、以下同じ）、PVC（ポリ塩化ビニル）/PVDC/PE等のほか、PVDC、エパール、ポリアクリルニトリル、ポリメタアクリルニトリル等の複合化、多層化またはコーティング化等された材料からなるボトルが用いられる。

プラスチック製のボトルの形状は通常液状物に用いられる蓋等で密閉できるものであり、たとえばネジ蓋式のもの、打栓式のもの、王冠式のもの、熱接着式のもの等が好ましく用いられる。

本発明において液状物を収納後密閉されたプラスチック製のボトルは脱酸素剤とともに外袋にヒートシール等の方法で密封包装される。

上記容器は外袋に単数個のみならず複数個密封包装してもよい。

本発明において外袋は実質的に非通気性の材料からなる袋であり、酸素透過量 $100\text{cc}/\text{m}^2$ 24hrs atm以下、好ましくは $30\text{cc}/\text{m}^2$ 24hrs atm 以下の包装材料で作られた袋が用いられる。この外袋を形成するガスバリアー性材料の材質としては、たと

えば、二層以上のプラスチックフィルム、または紙とプラスチックフィルム、アルミニウム箔とプラスチックフィルムを、さらには、アルミニウム箔、紙、プラスチックフィルムを組み合わせた積層シートが用いられ、内側は低軟化点フィルムが積層されたものが用いられる。たとえば、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、ナイロン／ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンコート延伸ナイロン／ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンコート延伸ポリプロピレン／ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン／紙／ポリエチレン、ナイロン／ポリエチレン／紙／ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン／紙／ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンコート延伸ポリプロピレン／ポリエチレン／紙／ポリエチレン、紙／ポリエチレン／ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン

ン、紙／ポリエチレン／ナイロン／ポリエチレン、紙／ポリエチレン／ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、紙／ポリエチレン／ポリ塩化ビニリデンコートナイロン／ポリエチレン、紙／ポリエチレン／ポリ塩化ビニリデンコート延伸ポリプロピレン／ポリエチレン、紙／ポリエチレン／ポリ塩化ビニリデン／ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン／アルミニウム箔／ポリエチレン、ナイロン／ポリエチレン／アルミニウム箔／ポリエチレン、延伸ポリプロピレン／ポリエチレン／アルミニウム箔／ポリエチレン、アルミニウム箔／ポリエチレン／ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、アルミニウム箔／ポリエチレン／紙／ポリエチレン等を挙げることができ、さらに、ポリ塩化ビニリデンコートセロファン／ポリエチレン等のセロファン層を含むもの、ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレート／アルミ蒸着／ポリエチレン等のアルミ蒸着層を含むもの、延伸ポリプロピレン／エパール（商品名、例

クラレ製）／ポリエチレン、OV（商品名、例ユニチカ製）／ポリエチレン、ボブロン（商品名、日本合成化学工業例製）／ポリエチレン等のポリビニルアルコール系のフィルム層を含むもの、バリアロン（商品名、旭化成工業例製）／未延伸ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレート／未延伸ポリプロピレン等の未延伸ポリプロピレン層を含むものや2～3層のナイロン共押出フィルム等を挙げることができる。

本発明において脱酸素剤によるボトル内部空間および液状物中の溶存酸素の除去効率を上げるために、少なくとも外袋の酸素透過量はプラスチック製のボトルの酸素透過量より小さくすることが好ましい。

本発明において用いられる脱酸素剤は空気と接触して酸素を吸収する組成物を通気性小袋や容器に収納したものであるが、本発明では脱酸素剤が収納される空間には水分が実質的には存在しないため、特に自力反応型の脱酸素剤が好ましく用い

られる。なお、自力反応型の脱酸素剤とは被保存物品の水分を利用することなくとも酸素吸収作用を発揮するタイプの脱酸素剤であり、組成物中の水分含量が高く設定されているものである。

本発明において脱酸素剤は、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜二チオン酸塩、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、没食子酸、ロンガリット、アスコルビン酸および／またはその塩、イソアスコルビン酸および／またはその塩、ソルボス、グルコース、リグニン、ジブチルヒドロキシトルエンまたはブチルヒドロキシアニール等を主剤とするもの、硫酸第一鉄等の第一鉄塩を主剤とするもの、あるいは、鉄粉等の金属粉を主剤とするもの等が用いられ、これらのうち、鉄粉を主剤とする脱酸素剤が好ましい。

本発明にかかる保存方法を行うには、上記プラスチック製のボトルに液状物を収納し密閉したのち、該ボトルと脱酸素剤とを前記酸素透過量100cc/cm² 24hrs atm以下の包装材料からなる外袋にヒートシール等の方法で密封包装して保存すれば

よい。

本発明では外袋内に収納した脱酸素剤の作用により外袋内部の空間の酸素濃度を0.1%以下とすることができるだけでなく、プラスチック製ボトル内部の空間の酸素濃度およびボトル中の液状物中の溶存酸素濃度も低下させることができる。

本発明において液状物入ったプラスチックボトルをたとえば10個～20個の複数個ポリエチレンフィルム等のプラスチックフィルムでシュリンク包装したものを前記外袋に脱酸素剤とともに収納するのも好ましい態様である。また、本発明にかかる保存方法は特に複数個の容器を収納した態様で中間流通の手段として好適に用いられるが、店頭で商品として販売される際には外袋と脱酸素剤とが取り除かれるため、容器を通過して侵入する酸素の影響を少なくするためには、ボトルの材料はガスバリアー性の高いものを用いることが好ましく、この場合、ボトルとしては酸素透過度 $40\text{cc}\cdot\text{m}/\text{cm}^2\cdot 24\text{hrs atm}$ (100 \times RII, 20 $^{\circ}\text{C}$)以下の材料が好ましい。

第1表

	保存開始時の450nm吸光度	3ヵ月後		
		450nm吸光度	外観	風味
実施例1	0.560	0.575	4	4
比較例1	0.560	0.585	2	2

外観・風味の判定 4: 良い、3: やや良い、2: 劣る、1: 非常に劣る

なお、吸光度OD₄₅₀は醤油を4%食塩水で10倍希釈し、10mmのガラスセルを使用して波長450nmで測定した。

実施例1では3ヵ月後外観・風味とも変化なかったのに対して、比較例1では外観で褐変がみられ、また風味ではやや変敗臭が認められた。

実施例2

製造直後の抗炎症点眼剤10mlを厚み0.5mmのポリエチレン製容器に入れネジ蓋で密栓した。この容器を自力反応型脱酸素剤エージェレスZ-20(商品名、三菱瓦斯化学製)とともに厚み75mmのKON(ポリ塩化ビニリデンコート延伸ナイロン)/PE(ポリエチレン)袋に入れ、ヒートシール

(実施例)

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

製造直後の醤油500mlを厚み0.25mmのポリ塩化ビニル製ボトルに入れ密栓した。このボトルを自力反応型脱酸素剤エージェレスS-200(商品名、三菱瓦斯化学製)とともに厚み105mmのKON(ポリ塩化ビニリデンコート延伸ナイロン)/PE(ポリエチレン)袋に入れ、ヒートシールにより密封したのち25 $^{\circ}\text{C}$ の室内に保管し3ヵ月経過後の品質を測定した。

結果を第1表に示す。

比較例1

脱酸素剤を用いない以外は実施例1と同様の試験および測定を実施した。結果を第1表に実施例1と併せて示す。

により密封したのち25 $^{\circ}\text{C}$ の室内に保管し3年経過後の品質を測定した。

結果を第2表に示す。

比較例2

脱酸素剤を用いない以外は実施例2と同様の試験および測定を実施した。結果を第2表に実施例2と併せて示す。

第2表

	保存開始時の有効成分含有量(%)	3年後	
		有効成分含有量(%)	臨床効果
実施例2	0.0200	0.0198	5
比較例2	0.0200	0.0153	3

注: 抗炎症点眼剤の有効成分=ジメチルレーイソプロピルアズレンスルホン酸ナトリウム(水溶性アズレン)

臨床効果=急性結膜炎患者における臨床効果
5: 良い、4: やや良い、
3: やや劣る、2: 劣る、
1: 非常に劣る。

実施例2では3年経過後もジメチルレーイソプロピルアズレンスルホン酸ナトリウム(水溶性アズレン)の含有量は殆ど低下せず臨床効果も良好で

あったのに対して、比較例2ではジメチル－イソプロピルアズレンスルホン酸ナトリウムの含有量が酸化により低下し臨床効果も劣る傾向が認められた。

〔発明の効果〕

本発明によれば、脱酸素剤の作用により、外袋を通して侵入する酸素を吸収除去しつつ外袋内部に存在する酸素の濃度を0.1%以下とすることができるのみならず、液状物を収納し密閉したボトル内部の脱酸素剤がボトル面を通して行われ、ボトル内の空間部の空気中の酸素濃度および液状物中の溶解酸素濃度も低下させることができる。

したがって、本発明によれば酸素の影響を受けやすい液状物が酸化されることなく、また菌、細菌、酵母等の微生物が発生することもなく長期保存でき、シェルフライフの延長等を可能とすることができる。

本発明によれば、従来プラスチック製のボトルで無酸素保存が困難であった液状物、たとえば、液状食品、液状の医薬品、液状のトイレタリー品

類、液状の農薬等を好適に保存することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる液状物の保存方法の一態様を示す正面図、側面図および斜視図である。

図において、

- 1 外袋
- 2 液状物を収納したプラスチック製のボトル
- 3 脱酸素剤
- 11 外袋のシール部

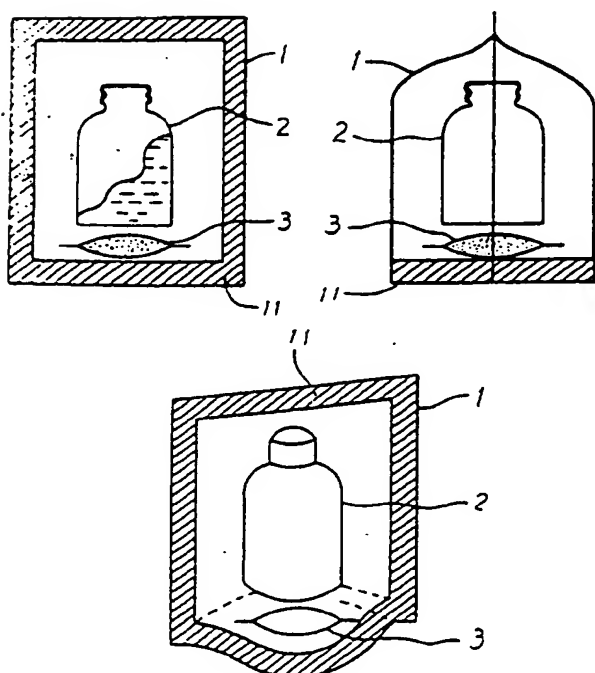
を表す。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代理人 弁理士 小堀 貞文

手続補正書

昭和62年8月26日

第1図



特許庁長官 殿

1. 事件の表示
昭和62年特許願第46741号
2. 発明の名称
液状物の保存方法



3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 長 野 和 吉

4. 代理人
居所 (〒100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱瓦斯化学株式会社内
氏名 (9070) 弁理士 小 堀 貞 文



5. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書の第10頁下から第3行～下から第2行の「100cc/cm³ 24hrs atm」を、
「100cc/ m³ 24hrs atm」と訂正致します。
- (2) 明細書の第11頁下から第3行～下から第2行の「40cc-~~mm~~/cm³ 24hrs atm (100%RH, 20℃)」を、
「40cc-~~mm~~/ m³ 24hrs atm (100%RH, 20℃)」と訂正致します。
- (3) 明細書の第12頁第8行の「105~~mm~~」を、
「105 μ 」と訂正致します。
- (4) 明細書の第13頁下から第3行の「75~~mm~~」を、
「75 μ 」と訂正致します。